

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11077938 A**(43) Date of publication of application: **23 . 03 . 99**

(51) Int. Cl.

B32B 27/36
B32B 27/36
B65D 65/40
C08L 67/02
//(C08L 67/02 , C08L 69:00)

(21) Application number: **09243639**(22) Date of filing: **09 . 09 . 97**(71) Applicant: **DENKI KAGAKU KOGYO
KK DENKA KAKO KK**(72) Inventor: **KADOYA YUICHI
SUGIMOTO YUTAKA
HASEGAWA TSUGUO****(54) HEAT RESISTIVE TRANSPARENT MULTILAYER
POLYESTER SHEET AND MOLDED ITEM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To raise impact resistance at low temperature without impairing transparency by laminating polycarbonate resin on one surface or both surfaces of a base material consisting of a resin composition having polycarbonate resin blended in polyethyleneterephthalate resin at a predetermined rate.

SOLUTION: A heat resistive transparent multilayer polyester sheet is formed by laminating polycarbonate resin on one surface or both surface layers of a base material consisting of a resin composition having as a

main component polyethyleneterephthalate resin and polycarbonate resin. Also, articles can be obtained by the use of the polyester sheet. The resin composition being a base material has suitably 70-97 pts.wt. polyethylene terephthalate resin and 3-30 pts.wt. polycarbonate resin at its blending rate. For this blending method, there is given each method in which material stirred and mixed is directly put in an extruder during sheet molding, and method in which material stirred and mixed is melt blended by an axial or biaxial extruder to be pelletized and then subjected to sheet extrusion.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-77938

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl.⁶

B 3 2 B 27/36

識別記号

1 0 2

F I

B 3 2 B 27/36

1 0 2

B 6 5 D 65/40

C 0 8 L 67/02

// (C 0 8 L 67/02

B 6 5 D 65/40

C 0 8 L 67/02

D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-243639

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月9日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

(71) 出願人 000109750

デンカ化工株式会社

群馬県伊勢崎市長沼町西河原245番地

(72) 発明者 門屋 雄一

群馬県伊勢崎市長沼町西河原245番地

デンカ化工株式会社内

(72) 発明者 杉本 裕

群馬県伊勢崎市長沼町西河原245番地

デンカ化工株式会社内

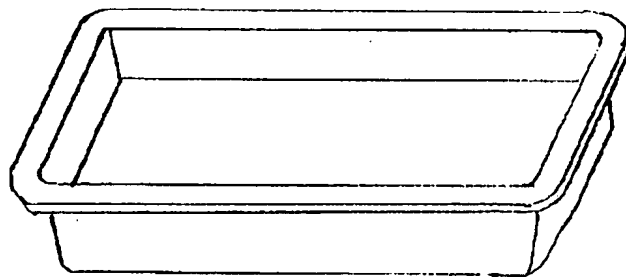
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱透明多層ポリエステルシート及び成形品

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、透明性、低温における耐衝撃性に優れたプラスチックシート及び成形品を提供する。

【解決手段】 ポリエチレンテレフタレート樹脂にポリカーボネート樹脂を特定の比率に配合した樹脂組成物を基材として、片面または両面層にポリカーボネート樹脂を積層してなる耐熱透明多層ポリエステルシートにより低温における耐衝撃性が透明性を損なうことなく向上させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂を主成分とする樹脂組成物を基材とし、その片面または両面層にポリカーボネート樹脂を積層してなる耐熱透明多層ポリエステルシート。

【請求項 2】 請求項 1 において基材の樹脂組成物がポリエチレンテレフタレート樹脂 70～97 重量部とポリカーボネート樹脂 3～30 重量部を主成分とすることを特徴とする請求項 1 記載の耐熱透明多層ポリエステルシート。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 の耐熱透明多層ポリエステルシートからなる成形品。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性、透明性、低温における耐衝撃性に優れた多層構造シートに関するものであり、工業用途及び食品用途に広く用いられるものである。特に食品用途において、電子レンジ等で加熱、解凍されて使用される調理済み食品の包装容器及び蓋材として好適に用いられるものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、透明なシートとしては、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリメチルメタクリレート、スチレン系共重合樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネートなどが知られている。これらはさまざまな包装容器として使用されているが、それぞれ一長一短があり、その応用分野は限られたものであった。

【0003】 すなわち、ポリ塩化ビニルからなるシートは燃焼時に酸性ガスが発生し、環境上の問題点が多い。ポリメチルメタクリレートは耐衝撃性が不十分であり、また二次成形性に劣る。スチレン系共重合樹脂からなるシートは二次加工性が優れているが、耐衝撃性及び耐油性が劣っている。ポリエチレンテレフタレートは透明性、ガスバリア性が優れているが、耐熱性が不十分であり、また低温における耐衝撃性も劣っている。また、ポリカーボネートからなるシートは透明性、耐熱性及び耐衝撃性に優れているものの、ガスバリア性、二次加工性、経済性が劣っており、ほとんどの用途が工業用途に限定されている。

【0004】 このように従来材料からなるシートには様々な問題点があり、これらを解決した透明性、耐熱性及び経済性にも優れた幅広い用途で利用することのできるシートの開発が要望されている。

【0005】 このような要望に応える透明シートとしてはポリエチレンテレフタレートとポリカーボネートからなる多層構造シートが既に提案されている。

【0006】 特開昭 62-181129 公報には、ポリカーボネートフィルムの上にポリエチレンテレフタレート系のポリエステル樹脂フィルムを挟み、熱接着して一

体とした積層フィルムを、熱成形によって容器に成形することが記載されている。この公報では、この容器はボイル及びレトルト殺菌が可能であるとしているが、本願発明者が行ったところではこの積層フィルムからなる容器はボイル及びレトルト殺菌を行うと中間層にあるポリエチレンテレフタレート系のポリエステル樹脂が結晶化してしまい、透明性が低下するという問題がある。

【0007】 また、特開平 3-82530 公報には熱可塑性ポリエステルからなる中心層と、その両側にポリカーボネート層を配し、さらにその両側に熱可塑性ポリエステルからなる外層を配した多層構造シートが記載されている。公報では、この多層構造シートは耐熱性、透明性、二次加工性に優れているとしているが本願発明者が行ったところでは中芯層と最外層に用いている熱可塑性ポリエステルは耐衝撃性において温度依存性が大きく、氷点以下の温度においての耐衝撃性が劣っているという問題がある。また、この多層構造シートを製造するためには非常に大がかりな設備が必要であり、経済的な面において実用的ではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上記のように、耐熱性、透明性、低温における耐衝撃性に優れ、原料コスト及び製造設備的な面で経済性に優れたシートを得ることは困難であった。しかし、昨今の流通システムの進歩と電子レンジの普及にともない、加工食品の需要が増大するなか、耐熱性及び透明性に優れ、輸送時における耐衝撃性、特に氷点以下の温度においても強度があるプラスチックシートが強く要望されている。

【0009】 本発明は、かかる課題を解決したものであり、耐熱性、透明性、低温における耐衝撃性に優れたプラスチックシート及び成形品を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者はかかる目的で鋭意検討を重ねた結果、ポリエチレンテレフタレート樹脂にポリカーボネート樹脂を特定の比率に配合した樹脂組成物を基材として、片面または両面層にポリカーボネート樹脂を積層してなる耐熱透明多層ポリエステルシートにより低温における耐衝撃性が透明性を損なうことなく向上することを見いだし本発明をなすに至った。

【0011】 すなわち、本発明はポリエチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂を主成分とする樹脂組成物を基材とし、その片面または両面層にポリカーボネート樹脂を積層してなる耐熱透明多層ポリエステルシートおよびそれよりなる成型品である。

【0012】

【発明の実施の形態】 本発明に用いられる基材は、ポリエチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂を主成分とした樹脂組成物であり、その割合はポリエチレンテレフタレート樹脂 70～97 重量部、ポリカーボネート樹脂 3～30 重量部が好ましい。ポリカーボネート

樹脂の配合比が 3 重量部未満であると、低温時における耐衝撃性が低下するため好ましくない。また、ポリカーボネート樹脂の配合比が 30 重量部を超えると、透明性が低下するため好ましくない。配合方法については特に限定するものではないが、シート成形時に押出機に攪拌混合した原料を直接投入する方法、攪拌混合した原料を単軸または二軸押出機にて熔融混合してペレット化し、シート押出時に使用する方法のいずれであっても良い。

【0013】多層シートの構成比としては、基材に積層するポリカーボネート樹脂層の比率がシート全体の 10 ~ 30 重量%であることが好ましい。10 重量%未満であると耐熱性が低下するため好ましくなく、また 30 重量%を超えると二次加工性が低下し、経済的にも好ましくない。

【0014】本発明のポリエチレンテレフタレート樹脂とは、主としてエチレングリコール、テレフタル酸やそのジメチルエステルから得られたものが使用できるが、この他、共重合モノマーとして、グリコール成分ならばジエチレングリコール、1, 4-テトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ヘプタメチレングリコールを、ジカルボン酸成分ならば、イソフタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸等をモノマーとして一部を置き換えて使用することもできる。好ましくは、グリコール成分として 1, 4-シクロヘキサジメタノール成分が 0.1 ~ 10 モル%以下共重合されたポリエチレンテレフタレート系樹脂、あるいは酸性分としてイソフタル酸成分が 1 モル%以上 10 モル%以下共重合されたポリエチレンテレフタレート系樹脂が成形性、透明性の点で好適に使用できる。

【0015】さらに好ましくは、グリコール成分に 1, 4-シクロヘキサジメタノール成分が 1 モル%以上 10 モル%以下共重合されたポリエチレンテレフタレート樹脂が更に結晶化が遅くかつ衝撃強度も良く好ましい。それ以上のモル比の共重合品では結晶化が極端に遅くなって、押出加工工程や乾燥工程、リサイクル工程で融着やブロッキング現象などの支障がでたり、成形品の物性が低下するため好ましくない。

【0016】また、特に限定するものではないが、1, 1, 4, 4-テトラクロロエタンとフェノールの混合溶媒 (60 : 40 重量比) にポリエチレンテレフタレート樹脂を溶解し 30℃で測定した時の固有粘度 $[\eta]$ (以下 IV 値) が 0.6 dl/g 以上 1.0 dl/g 以上の範囲のものが好ましい。0.6 dl/g 以下ではシートや成形品の機械的強度が不足し割れやすくなり、1.0 dl/g 以上では熔融粘度が高く押出加工性が劣り、生産性が低下し望ましくない。

【0017】本発明に用いられるポリカーボネート樹脂は、ビスフェノールを主原料としたもので、ホスゲン法またはエステル交換法により製造されたものである。原料のビスフェノールについては、2, 2-ビス (4-

ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A)、2, 4-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -メチルプロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -シクロヘキサンなどが含まれる。また、ホモポリカーボネート、カルボン酸を共重合したコポリカーボネートまたはそれらの混合物であっても良い。

【0018】本発明の多層ポリエステルシートの製造方法としては、特に限定するものではないが、通常の複数の押出成形機でフィードブロック法またはマルチマニホールド法を用いて T ダイ法による共押出成形で容易に製造することができる。また、基材のポリエチレンテレフタレート樹脂とポリカーボネート樹脂との樹脂組成物層と表面層のポリカーボネート樹脂層の各層間は、熔融状態において強靱に接着するため、接着剤層を使用することなしに容易に積層することができる。

【0019】また本発明の多層シートには、必要に応じて様々な添加剤を基材及びポリカーボネート樹脂層に配合しても良い。添加剤としては着色剤、顔料、染料、帯電防止剤、紫外線吸収剤、エネルギー消光剤、光拡散剤、蛍光増白剤、酸化防止剤、熱安定剤、スリップ剤、アンチブロック剤、フィラー、艶消剤、難燃剤等がある。

【0020】基材層には、シート製造時に発生する本シートの耳やミスロール、或いは成形物の粉碎品を 5 重量% ~ 50 重量%リサイクルすることも可能である。

【0021】本発明シートの厚さは、0.1 mm ~ 1.5 mm が好適であり、更には 0.2 mm ~ 1.0 mm が好ましい。

【0022】本発明の多層シートの表面には、必要に応じて印刷インクや塗布型の防曇剤や帯電防止剤の塗布や、塗布剤の効果を上げるためにコロナ放電処理を行ったり、滑性を上げるためのシリコンオイルエマルジョンを塗布することも可能である。

【0023】本発明の多層シートを成形するには、真空成形、熱成形等通常行われているシートの成形方法を利用することにより、自由な形状に成形することができる。成形品は、耐熱性、透明性及び低温における耐衝撃性に優れているため、冷凍した食品を電子レンジで解凍する際の容器及び蓋材や、アイスクリームの容器及び蓋材として使用できる。また、ジュース、酒等の熱充填を行う容器として使用しても、熱による変形、白化が起こらないため好適に使用できる。

【0024】

【発明の効果】このように、本発明は耐熱性、透明性及び低温における衝撃強度に優れた成形用ポリエステルシートを提供するものである。本発明の耐熱透明多層ポリエステルシートは、従来のポリカーボネート樹脂やポリエチレンナフタレート樹脂のようなエンジニアリングプラスチックでなければ得られなかった耐熱性、耐衝撃性を有し、かつポリエチレンテレフタレートとほぼ同様な

透明性と二次加工性を有したシートである。また、経済的な面でも優れているため、工業用途だけでなく食品用包装材料として利用することができ、主に電子レンジで加熱、解凍をされて食される調理済み食品の包装容器及び蓋材としてなど広い用途で用いることができるものである。

【0025】

【実施例】以下実施例により、本発明を更に詳細に説明する。

（評価方法）シート及び成形品の物性測定は、明示しない限り、環境条件 23℃、50%湿度にて次のように測定した。

（1）全光透過率、表面曇り度

各実施例および比較例のシート及び成形品から測定用のサンプルを切り出し、日本電色工業製曇度計を用い、JIS K-7105に準拠して測定した。

（2）衝撃強度

各実施例、比較例のシートからサンプルを切り出し、東洋精機社製デュボン式衝撃試験機にて1/2インチ半球状撃芯、荷重 500g 及び 1kg を用いて、環境温度 23℃、-20℃、-30℃、-40℃において測定した。結果は JIS-K7211 の 50% 衝撃破壊エネルギー値（単位：J）で結果を表示した。

（3）二次加工性

各実施例、比較例のシートから単発真空成形機（浅野研究所社製 FK-0431-10）にて縦 150mm×横 125mm×高さ 30mm のトレイを作成し、その成形性について評価を行った。

○：良好

△：やや不良

*×：不良

（4）耐熱性

各実施例、比較例のシートから成形した成形品をヤマト社製ファインオープン DH62 にて 90℃、100℃、110℃、にて 10 分間熱処理し、その変形度と透明性の変化を目視にて下記評価基準にて評価した。

○：変形なし

△：変形はしないが白化した

×：変形した

10 【0026】（実施例 1～3、比較例 1～4）基材の原料としてポリエチレンテレフタレート（以下 PET という）樹脂（イーストマン社製 PET9921、IV 値＝0.80）とポリカーボネート（以下 PC という）樹脂（三菱エンジニアリングプラスチック社製ユーピロン S-3000）を表 1 に示す割合で配合し攪拌混合したものを用いた。またその基材の両面層の原料として PC 樹脂を用いた。それぞれをカワタ社製除湿乾燥機 PD-30DAM、P-50DS にて水分量 50ppm になるよう乾燥した。次に、両面層の原料を千代田精機社製 40mm 単軸押出機、基材の原料を千代田精機社製 65mm 単軸押出機にて押出温度 260℃～300℃の範囲で同時に押出、それぞれの熔融樹脂を三和精工社製 2 種 3 層フィードブロック（厚みスリット比 1：10：1）にて合流させ、700mm 巾 T ダイスより押出、急冷ロールにて厚み 0.50mm、シート構成比：基材層 82 重量部／両面層 18 重量部（厚み方向構成比 1：9：1）の 2 種 3 層シートを作成した。

【0027】

【表 1】

* 30

		実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6
基 材 層	PC樹脂	5	10	30	0	3	40	50		100
	PET樹脂	95	90	70	100	97	60	50	100	
両 面 層	PC樹脂	100	100	100	100	100	100	100	—	—
全光透過率(%)		89.0	88.9	88.1	90.0	90.0	88.5	88.8	90.0	90.6
曇度 (%)		2.2	2.6	6.1	1.0	1.2	15.0	22.0	1.0	1.0
テ ン シ ョ ン 衝 撃 強 度 (J)	23℃	1.96	1.91	2.18	1.96	1.95	2.15	2.16	1.84	2.40
	-20℃	2.40	2.43	2.71	2.30	2.35	2.69	2.75	1.45	2.55
	-30℃	2.80	2.70	3.00	2.58	2.69	2.88	2.95	1.30	2.80
	40℃	2.10	2.20	2.75	0.96	1.20	3.20	3.58	0.60	2.95

【0028】これらのシートの全光透過率、曇度、衝撃強度を測定した結果を表1に示す。全光透過率及び曇度については、基材中のPC樹脂の含有量が30重量部までは大きな変化は見られないが、30重量部より多くなると曇度が大きく低下している。また、衝撃強度については、-30℃まではどのシートも値の変化は見られないが、-40℃になると基材がPC樹脂の含有量が5重量部より少なくなると、大きく強度が低下している。

【0029】これらのシートを単発成形機にて図1の様な形状のトレイに成形し、二次加工性の評価を行った結*

*果を表2に示す。基材のPC樹脂の含有量が30重量部より多くなると成形性がやや低下する。

【0030】また、成形品の耐熱性の比較を行った結果を表2に示す。どのシートも130℃まで変形は見られない。しかし、基材のPC樹脂の含有量が5重量部より少なくなると110℃で白化して透明性が失われているのに対し、PC樹脂の含有量が5重量部以上になると白化しなくなる。

【0031】

【表2】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
基 材 層	PC樹脂	5	10	30	0	3	40	50		100
	PET樹脂	95	90	70	100	97	60	50	100	
両 面 層	PC樹脂	100	100	100	100	100	100	100	—	—
二次成形性		○	○	○	○	○	△	△	○	×
耐 熱 性 (10分)	90℃	○	○	○	○	○	○	○	×	○
	100℃	○	○	○	○	○	○	○	×	○
	110℃	○	○	○	△	△	○	○	×	○

(評価基準)

二次成形性

○：良好

△：やや不良

×：不良

耐熱性

○：変形、白化なし

△：変形なし、白化

×：変形、白化

【0032】（比較例5～6）実施例1の押出機を用いてそれぞれPET樹脂（比較例5）、PC樹脂（比較例6）を押出、厚み0.5mmの単層シートを作成した。評価結果を表1及び2に示す。PET樹脂単層シートは透明性、二次加工性は良好であるが、低温における衝撃強度および耐熱性が大きく劣っている。PC樹脂単層シ

【0033】（実施例4～5、比較例7～8）実施例2と同様の樹脂組成物（PET樹脂90重量部+PC樹脂*

*10重量部）を基材層とし、両面層にPC樹脂100重量部を用い、2種3層のシート構成比を表3に示す割合として、各実施例と同様の方法にてシートを作成した。そして、これらのシートの二次成形性及び成形品の耐熱性を評価した結果を表3に示す。両面層が30重量%より多くなると二次成形性が低下し、10重量%未満では耐熱性が低下し、両面層5重量%では110℃にて変形が起こる。

【0034】

【表3】

		実施 例 4	実施 例 5	比較 例 5	比較 例 6	比較 例 7	比較 例 8
構 成 比	基材層(重量%)	90	70	100	0	95	60
	両面層(重量%)	10	30	0	100	5	40
二次成形性		○	○	○	×	○	×
耐熱性 (10分)	90℃	○	○	×	○	○	○
	100℃	○	○	×	○	○	○
	110℃	○	○	×	○	×	○

基材層：P E T 樹脂 9 0 重量部

P C 樹脂 1 0 重量部

両面層：P C 樹脂 1 0 0 重量部

(評価基準)

二次成形性

○：良好

△：やや不良

×：不良

耐熱性

○：変形、白化なし

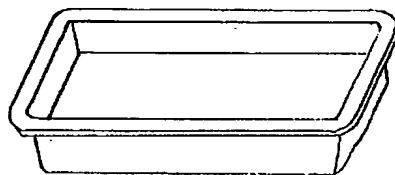
△：変形なし、白化

×：変形、白化

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例で使用したトレーの形状

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C O 8 L 69:00)

(72) 発明者 長谷川 嗣夫

群馬県伊勢崎市長沼町西河原245番地 デ

ンカ化工株式会社内

PTO 03-4142

Japanese Kokai Patent Application
No. Hei 11[1999]-77938

March 1999.

HEAT-RESISTANT TRANSPARENT MULTILAYER POLYESTER SHEET AND MOLDING

Yuichi Kadoya, et al. *(copy with 1)*

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. JULY 2003
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 11[1999]-77938

Int. Cl. ⁶ :	B 32 B	27/36
	B 65 D	65/40
	C 08 L	67/02
	// (C 08 L	67/02
	C 08 L	69:00)
Filing No.:	Hei 9[1997]-243639	
Filing Date:	September 9, 1997	
Publication Date:	March 23, 1999	
No. of Claims:	3 (Total of 7 pages; OL)	
Examination Request:	Not filed	

HEAT-RESISTANT TRANSPARENT MULTILAYER POLYESTER SHEET AND
MOLDING

[Tainetsu tomei taso poriesuteru shito oyobi seikeihin]

Inventors:	Yuichi Kadoya
Applicant:	000003296 Hiroshi Sugimoto
	000109750 Denki Kagaku Kogyo K.K.

[There are no amendments to this patent.]

* * *

Claims

1. A type of heat-resistant transparent multilayer polyester sheet characterized by the fact that it is prepared by laminating polycarbonate resin on one side or both sides of a base material made of a resin composition mainly made of polyethylene terephthalate resin and polycarbonate resin.

/2*

2. The heat-resistant transparent multilayer polyester sheet described in Claim 1, characterized by the fact that the resin composition of the base material in Claim 1 is mainly made of 70-97 parts by weight of polyethylene terephthalate resin and 3-30 parts by weight of polycarbonate resin.

3. A type of molding characterized by the fact that it is prepared from the heat-resistant transparent multilayer polyester sheet described in Claim 1 or 2.

Detailed explanation of the invention

[0001]

Technical field of the invention

This invention pertains to a type of sheet having a laminated structure and having excellent heat resistance, transparency, and low-temperature impact strength. This type of sheet can be used widely in industries and food packing. Especially, in the food industry, said sheet can be used preferably in making packing containers and lids for cooked foods that are to be heated or defrosted in microwave oven or the like.

[0002]

Prior art

Examples of conventional transparent sheets include those made of polyvinyl chloride (PVC), polymethyl methacrylate, styrene-based copolymer resins, polyethylene terephthalate (PET), polycarbonate, etc. They are used as packing containers in various applications. However, all of these conventional sheets have both advantages and disadvantages, and their application fields are limited.

[0003]

When a polyvinyl chloride sheet is burned, an acidic gas is generated, and this causes many problems in environment. For the polymethyl methacrylate sheet, the impact strength is insufficient, and the secondary processability is poor. For the styrene-based copolymer resin

* [Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.]

sheet, although the secondary processability is good, it nevertheless has poor impact strength and oil resistance. For the polyethylene terephthalate sheet, although it has excellent transparency and gas barrier property, it nevertheless has a poor heat resistance, and a poor low-temperature impact strength. Also, for the polycarbonate sheet, although it has excellent transparency, heat resistance and impact strength, it nevertheless has poor gas barrier property, secondary processability, and economy, and it is limited to applications in industry.

[0004]

Because the aforementioned sheets of conventional materials, have the above problems, there is a demand on development of type of sheet free of the aforementioned problems and having excellent transparency, heat resistance and economy and which can be used in a wide range of applications.

[0005]

In order to meet this demand, a type of laminated sheet prepared from polyethylene terephthalate and polycarbonate has been proposed as the desired transparent sheet.

[0006]

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 62[1987]-181129 described a method characterized by the following facts: a polyethylene terephthalate-based polyester resin film is sandwiched between two polycarbonate films, and the laminate is thermally bonded to form an integrated laminated film, which is then thermally molded to form a container. In this patent application, it is described that boiling and retort sterilization can be performed. However, when the present inventors performed a test, it was found that when boiling and retort sterilization are performed for the containers made of said laminated film, the intermediate layer made of polyethylene terephthalate-based polyester resin is crystallized, so that transparency degrades. This is a problem.

[0007]

Also, Japanese Kokai Patent Application No. Hei 3[1991]-82530 described a type of multilayer sheet prepared by taking a thermoplastic polyester film as a central layer, putting polycarbonate layer on its two sides and then putting an outer layer made of a thermoplastic polyester layer on both sides. In this patent application, it is described that said multilayer sheet has excellent heat resistance, transparency, and secondary processability. However, according to the test performed by the present inventors, the impact strength of the thermoplastic polyester film used as the central layer and the outermost layer has a significant temperature dependence,

and the impact strength at temperatures lower than 0°C is poor. This is undesired. Also, very large equipment is needed to manufacture said multilayer sheet, and this is inappropriate for practical applications from the viewpoint of economy.

[0008]

Problems to be solved by the invention

As explained above, it is hard to obtain a sheet with excellent heat resistance, transparency, low-temperature impact strength, and good economy with respect to the cost of the raw material and manufacturing equipment. However, with progress in distribution and popularization of microwave ovens, there has been increase in the demand of processed foods, and there is a high demand for development of a type of plastic sheet with excellent heat resistance, transparency, high impact strength in transportation, and, especially, a high strength even below 0°C.

[0009]

The purpose of this invention is to solve the aforementioned problems of the prior art by providing a type of plastic sheet and a type of molding with excellent heat resistance, transparency, and low-temperature impact strength.

[0010]

Means to solve the problem

In order to realize the aforementioned purpose, the present inventors have performed extensive research. As a result of this research, it was found that when a resin composition of polyethylene terephthalate resin and polycarbonate resin in a prescribed ratio is taken as a base material, and a polycarbonate resin is laminated on one side or both sides of said base material to form a heat-resistant transparent multilayer polyester sheet, the low-temperature impact strength can be increased without degradation of the transparency. As a result, this invention was reached.

[0011]

That is, this invention provides a type of heat-resistant transparent multilayer polyester sheet characterized by the fact that it is prepared by laminating polycarbonate resin on one side or both sides of a base material made of a resin composition mainly made of polyethylene terephthalate resin and polycarbonate resin, and this invention also provides a type of molding made of said heat-resistant transparent multilayer polyester sheet.

[0012]

Embodiment of the invention

The base material used in this invention is a resin composition mainly made of polyethylene terephthalate resin and polycarbonate resin, with the proportion of polyethylene terephthalate resin preferably in the range of 70-97 parts by weight, and with proportion of polycarbonate resin preferably in the range of 3-30 parts by weight. If the proportion of polycarbonate is less than 3 parts by weight, the low-temperature impact strength decreases, and this is undesired. On the other hand, if the proportion of polycarbonate resin is over 30 parts by weight, the transparency is degraded, and this is also undesired. There is no special limitation on the method for blending. One may use any of the following methods. In one method, agitated and blended raw materials are directly loaded in the extruder for forming the sheet. In another method, the agitated and blended raw materials are melt blended using a uniaxial or biaxial extruder for pelletization, and the obtained pellets are used in sheet extrusion.

/3

[0013]

As far as the composition of the multilayer sheet is concerned, the proportion of the polycarbonate resin layer laminated on the base material is preferably in the range of 10-30 wt% with respect to the entire sheet. If the proportion is less than 10 wt%, heat resistance becomes poor, and this is undesired. On the other hand, if the proportion is over 30 wt%, the secondary processability degrades, and the cost also becomes higher.

[0014]

The polyethylene terephthalate resin used in this invention is mainly of the type prepared from ethylene glycol, or terephthalic acid or its dimethyl ester. However, one may also add the following monomers for copolymerization to partially substitute said monomers in preparing the polyethylene terephthalate resin for use in this invention: glycol component, such as diethylene glycol, 1,4-tetramethylene glycol, 1,4-cyclohexane dimethanol, and heptane methylene glycol; dicarboxylic acid component, such as isophthalic acid, 1,5-naphthalenedicarboxylic acid, adipic acid, etc. In consideration of the moldability and transparency of the obtained copolymerized polyethylene terephthalate resin, the following types of polyethylene terephthalate resins are preferred: polyethylene terephthalate resin prepared by copolymerization with 0.1-10 mol% of 1,4-cyclohexane dimethanol component as glycol component, and polyethylene terephthalate resin prepared by copolymerization with 1-10 mol% of isophthalic acid component as acidic component.

[0015]

Especially, it is more preferred that polyethylene terephthalate resin be prepared by copolymerization with 1-10 mol% of 1,4-cyclohexane dimethanol component as glycol component, as it can delay crystallization and also has a high impact strength. For copolymers prepared with a higher molar ratio, crystallization becomes very slow, and problems of fusion, blocking, etc., take place in the extrusion step, drying step, and recycle step of, and properties of the obtained molding are degraded. This is undesired.

[0016]

Also, although not a necessity, the intrinsic viscosity $[\eta]$ (hereinafter to be referred to as IV value) measured at 30°C for a solution of polyethylene terephthalate resin dissolved in a mixture solvent (60:40) of 1,1,4,4-tetrachloroethane and phenol is preferably in the range of 0.6-1.0 dL/g. If said intrinsic viscosity is lower than 0.6 dL/g, the mechanical strength becomes lower and cracks may form easily in the obtained sheet and molding. On the other hand, if the intrinsic viscosity is higher 1.0 dL/g, the melt viscosity rises, and the extrusion processability is degraded, so that productivity becomes poor, and this is undesired.

[0017]

The polycarbonate resin used in this invention is mainly made of bisphenol, and it is manufactured using the phosgene method or transesterification method. Examples of the bisphenol as raw material include 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A), 2,4-bis-(4-hydroxyphenyl)methyl butane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, etc. Also, one may use homopolycarbonate, copolycarbonate prepared by copolymerization with carboxylic acid, as well as mixtures of these.

[0018]

As far as the manufacturing method of the multilayer polyester sheet of this invention is concerned, there is no special limitation on it. Usually, it can be manufactured easily by coextrusion molding using the feed block method using plural extrusion molding machines or T-die method using multimanifold. In addition, because the resin composition layers of polyethylene terephthalate resin and polycarbonate resin as the base material as well as the polycarbonate resin layer of the surface layer are bonded to each other at a high strength in the melt state, laminating can be performed easily even when no adhesive layer is used.

[0019]

For the multilayer sheet of this invention, as needed, various additives may be added to the base material and polycarbonate resin layers. Examples of the additives that may be used include coloring agent, pigment, dye, static inhibitor, UV absorber, energy quenching agent, light diffusing agent, fluorescent whitener, oxidation inhibitor, thermal stabilizer, slip agent, antiblock agent, filler, mat agent, fire retarding agent, etc.

[0020]

One may recycle the debris generated in the manufacturing process, such as lugs and misrolls of the sheet in sheet manufacturing process, as well as crushed moldings, with the proportion of the recycled material in the range of 5-50 wt% in the base material layer.

[0021]

For the sheet of this invention, thickness should be in the range of 0.1-1.5 mm, or preferably in the range of 0.2-1.0 mm.

[0022]

As needed, the surface of the multilayer sheet of this invention may be coated with printing ink or a coating type haze inhibitor or static inhibitor. In order to improve the effect of the coating agent, one may perform corona discharge treatment. In order to improve sliding property, one may coat a silicone oil emulsion.

[0023]

When the multilayer sheet of this invention is molded, one may use the vacuum molding method, thermal molding method or other conventionally used sheet molding method to form any desired shape. Because obtained moldings have excellent heat resistance, transparency, and low-temperature impact strength, they can be used as containers and lids of frozen foods that are to be defrozen in microwave oven, as well as containers and lids of ice creams, etc. Besides, they may also be used as containers for filling juices and wines while hot. In this case, no thermal deformation or blushing takes place, and the effect is good.

[0024]

Effect

As explained above, this invention provides a type of polyester sheet for molding with excellent heat resistance, transparency, and low-temperature impact strength. The heat-resistant transparent multilayer polyester sheet of this invention has heat resistance and impact strength

not available from the conventional engineering plastics, such as polycarbonate resin, polyethylene naphthalate resin. Also, the sheet of this invention has nearly the same transparency and secondary processability as polyethylene terephthalate. Also, the sheet of this invention has a low cost. Consequently, it can be used not only in industry but also as packing material for foods. It is widely used in making packing containers and lids for cooked foods to be heated and defrosted in a microwave oven, and other applications.

/4

[0025]

Application examples

In the following, this invention will be explained in more detail with reference to application examples.

(Evaluation methods) If not specified otherwise, the following methods are used in measurement of properties of the sheet and molding in an environment at 23°C and 50% RH.

(1) Total light transmittance, surface haze

Samples are cut out from the sheets and moldings prepared in the application examples and comparative examples, and measurement is performed according to JIS K-7105 using a haze meter manufactured by Nippon Denshoku Kogyo K.K.

(2) Impact strength

Samples are cut out from the sheets prepared in the application examples and comparative examples, and measurement is performed on a DuPont impact tester manufactured by Toyo Seiki K.K. using a 1/2-inch semispherical shaped impact core, loads of 500 g and 1 kg, and at environment temperature of 23°C, -20°C, -30°C, and -40°C, respectively. The obtained 50% impact damage energy values (in units of J) according to JIS-K7211 are listed in the table.

(3) Secondary processability

From the sheet prepared in each of the application examples and comparative examples, trays measuring 150 mm in length, 125 mm in width, and 30 mm in height are prepared using a single-shot vacuum molding machine (FK-0431-10 manufactured by Kasano Kenkyusho), and the moldability is evaluated with the following grades:

O: Good

Δ: Fair

X: Poor

(4) Heat resistance

Moldings prepared from the sheets manufactured in various application examples and comparative examples are subjected to heat treatment at 90°C, 100°C and 110°C, respectively, for 10 min in a Fine Oven DH62 manufactured by Yamato Corp., and the deformation degree and change in transparency are visually evaluated with the following grades:

O: No deformation

Δ: No deformation, yet blushing

X: Deformed

[0026]

Application Examples 1-3, Comparative Examples 1-4

With proportions listed in Table 1, polyethylene terephthalate (hereinafter to be referred to as PET) resin (PET9921 manufactured by Eastman Co., with IV value of 0.80) and polycarbonate (hereinafter to be referred to as PC) resin (Yupilon S-3000 manufactured by Mitsubishi Engineering Plastics Co., Ltd.) were mixed as raw materials for the base material by agitation. Also, PC resin was used as the raw material for layers on the two sides of the base material. Each raw material was dried using a dehumidifier/drier PD-30DAM and P-50DS manufactured by Kawata Corp. to a moisture content of 50 ppm. Then, the raw material for the layers on the two sides was extruded from a 40-mm uniaxial extruder manufactured by Chiyoda Seiki K.K., and the raw material for the base material was extruded at the same time from a 65-mm uniaxial extruder manufactured by Chiyoda Seiki K.K. at a temperature in the range of 260-300°C. The extruded melt resins were merged by means of a 2-type/3-layer feed block manufactured by Sanwa Seiko K.K. (thickness slit ratio of 1:10:1), and were extruded from a 700-mm-width T-die, followed by application of a quenching roll to form a 2-type/3-layer sheet with thickness of 0.50 mm and sheet ratio of 82 parts by weight for base material layer and 18 parts by weight for the layers on the two sides (ratio of 1:9:1 in thickness).

[0027]

Table 1

		①	①	①	②	②	②	②	②	②
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
③ 基材層	PC樹脂 ④	5	10	30	0	3	40	50		100
	PET樹脂 ⑤	95	90	70	100	97	60	50	100	
⑥ 両面層	PC樹脂 ④	100	100	100	100	100	100	100	-	-
⑦	全光透過率(%)	89.0	88.9	88.1	90.0	90.0	88.5	88.8	90.0	90.6
⑧	曇度 (%)	2.2	2.6	6.1	1.0	1.2	15.0	22.0	1.0	1.0
⑨ 衝撃強度 (J)	23℃	1.98	1.91	2.18	1.96	1.95	2.15	2.16	1.84	2.40
	-20℃	2.40	2.43	2.71	2.30	2.35	2.69	2.75	1.45	2.55
	-30℃	2.80	2.70	3.00	2.58	2.69	2.88	2.95	1.30	2.80
	-40℃	2.10	2.20	2.75	0.96	1.20	3.20	3.58	0.60	2.95

- Key: 1 Application Example
 2 Comparative Example
 3 Base material layer
 4 PC resin
 5 PET resin
 6 Two-sided layer
 7 Total light transmittance (%)
 8 Haze (%)
 9 DuPont Impact strength (J)

[0028]

For these sheets, the measurement results of their total light transmittance, haze, and impact strength are listed in Table 1. For the total light transmittance and haze, there is little change until the content of the PC resin in the base material reaches 30 parts by weight. Once the content exceeds 30 parts by weight, the haze decreases significantly. Also, for the impact strength, there is no change for any of the sheets before the temperature falls to -30°C. However, when the temperature reaches -40°C, if the content of PC resin in the base material is less than 5 wt%, the strength decreases significantly.

[0029]

Using a single-shot molding machine, each sheet was molded into trays shown in Figure 1, and evaluation was performed on the secondary processability, with results listed in Table 2. When the content of PC resin in the base material is over 30 parts by weight, moldability degrades a little.

[0030]

Table 2 lists the results obtained in evaluation of heat resistance of the moldings. For all of the sheets, no deformation is observed before 130°C. However, if the content of PC resin in the base material is less than 5 parts by weight, blushing takes place and transparency is lost at 110°C. On the other hand, when the content of PC resin is over 5 parts by weight, no blushing takes place.

[0031]

Table 2

		①	①	①	②	②	②	②	②	②
		実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6
③	基 材 層	PC樹脂 ④	5	10	30	0	3	40	50	100
		PET樹脂 ⑤	95	90	70	100	97	60	50	100
⑥	両 面 層	PC樹脂 ④	100	100	100	100	100	100	—	—
⑦	二次成形性		○	○	○	○	△	△	○	×
⑧	耐熱性 (10分)	90℃	○	○	○	○	○	○	×	○
		100℃	○	○	○	○	○	○	×	○
		110℃	○	○	○	△	△	○	×	○
⑨	(評価基準)									
	二次成形性									
	耐熱性									
		○ : 良好		△ : やや不良		×		不良		
		○ : 変形、白化なし		△ : 変形なし、白化		×		変形、白化		

Key: 1 Application Example
 2 Comparative Example
 3 Base material layer
 4 PC resin

- 5 PET resin
- 6 Two-sided layer
- 7 Secondary processability
- 8 Heat resistance (10 min)
- 9 (Evaluation standards)
- Secondary processability
- O: Good Δ: Fair X: Poor
- Heat resistance
- O: No deformation or blushing Δ: Blushing yet no deformation X: Deformation and blushing

[0032]

Comparative Examples 5 and 6

Using the extruding machine in Application Example 1, PET resin (Comparative Example 5) and PC resin (Comparative Example 6) were extruded to form 0.5-mm-thick monolayer sheets, respectively. The evaluation results are listed in Tables 1 and 2. For the PET resin monolayer sheet, although transparency and secondary processability are good, the low-temperature impact strength and heat resistance nevertheless are degraded significantly. For the PC resin monolayer sheet, although the transparency, impact strength and heat resistance are good, the secondary processability nevertheless is degraded significantly.

[0033]

Application Examples 4 and 5, Comparative Examples 7 and 8

Using the same resin composition (90 parts by weight of PET resin + 10 parts by weight of PC resin) as that used in Application Example 2, and using 100 parts by weight of PC resin as the two-sided layers, 2-type/3-layer sheets were formed with proportions listed in Table 3, using the same method in all of these examples. The secondary processability of the obtained sheets and the heat resistance of the moldings were evaluated, with results listed in Table 3. When the amount of the two-sided layers is over 30 wt%, the secondary processability is degraded. On the other hand, if the amount of the two-sided layers is less than 10 wt%, heat resistance is degrade. When the proportion of the two-sided layers is 5 wt%, deformation takes place at 110°C.

[0034]

Table 3

17

		①	①	②	②	②	②
		実施 例 4	実施 例 5	比較 例 5	比較 例 6	比較 例 7	比較 例 8
③ 構成比	④ 基材層(重量%)	90	70	100	0	95	60
	⑤ 両面層(重量%)	10	30	0	100	5	40
⑥	二次成形性	○	○	○	×	○	×
⑦ 耐熱性 (10分)	90℃	○	○	×	○	○	○
	100℃	○	○	×	○	○	○
	110℃	○	○	×	○	×	○

⑧ { 基材層: PET樹脂 90重量部
PC樹脂 10重量部
両面層: PC樹脂 100重量部

⑨ { (評価基準)
二次成形性
○: 良好 △: やや不良 ×: 不良
耐熱性
○: 変形、白化なし △: 変形なし、白化 ×: 変形、白化

- Key: 1 Application Example
 2 Comparative Example
 3 Composition
 4 Base material layer (wt%)
 5 Two-sided layers (wt%)
 6 Secondary processability
 7 Heat resistance (10 min)
 8 Base material layer: 90 parts by weight of PET resin; 10 parts by weight of PC resin
 Two-sided layers: 100 parts by weight of PC resin
 9 (Evaluation standards)
 For secondary processability:
 O: Good △: Fair X: Poor
 For heat resistance
 O: Free of deformation or blushing △: Blushing without deformation X: Deformation and blushing

Brief description of the figures

Figure 1 is a diagram illustrating the shape of a tray used in the application example.

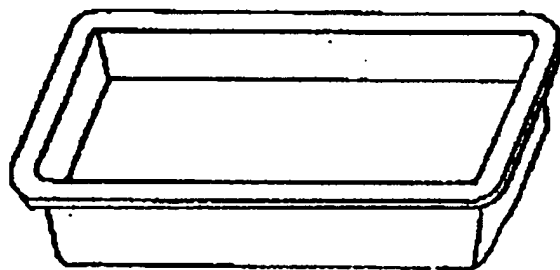


Figure 1